Über das Problem des Austausches von Si^{4+} gegen Ti^{4+} in titanhaltigen Pyroxenen

---

von

Armin Porst

aus Nürnberg

1964

1964 # 150

Über das Problem des Austausches von Si^{4+} gegen Ti^{4+} in titanhaltigen Pyroxenen

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Armin Porst
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Nov. 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Privatdozent Dr. W. Lindemann

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Meinen Eltern!

Inhalt

		Seite
Zusammenfassung		
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Literaturübersicht zum Problem des Austausches von Si^{4+} gegen Titan	2
3.	Versuchsschmelzen und deren Produkte	5
4.	Chemische Analyse der Mischkristalle aus aluminiumhaltigen Schmelzen	8
5.	Untersuchung und Deutung der Schmelzergebnisse sowie deren Gegenüberstellung zu früheren Befunden	11
5.1	Optische Daten	11
5.11	Aluminiumfreie Mischkristalle	11
5.12	Aluminiumhaltige Mischkristalle	12
5.2	Chemische Werte	15
5.21	Der Einfluß von Alkalien	15
5.22	Der Einfluß von Al_2O_3	15
5.23	Die Oxidationsstufe des Titans in den synthetischen und natürlichen Ti-Augiten	15
6.	Versuch zur Klärung des Problems mit Hilfe von Röntgenpulveraufnahmen	18
6.1	Indizierung der Aufnahmen	19
6.2	Mischkristalle aus CaO, MgO, SiO_2 und TiO_2	20
6.3	Mischkristalle aus CaO, MgO, SiO_2, TiO_2 und Al_2O_3	23
6.4	Zusammenfassung des röntgenographischen Teils	28
7.	Vergleich der röntgenographischen Ergebnisse mit IR-Aufnahmen	29
7.1	Aluminiumfreie Mischkristalle	29
7.2	Aluminiumhaltige Mischkristalle	29
8.	Anhang: Nähere Angaben zu den Analysenmethoden	30
8.1	Bestimmung der Oxidationsstufe des Titans	30
8.2	Ermittlung der optischen Daten der Mischkristalle	30
8.3	Röntgenpulveraufnahmen	30
8.4	Photometerkurven	31
8.5	IR-Spektralaufnahmen	31

Zusammenfassung

Durch trockenes Schmelzen der Ausgangsoxide bei 1 Atmosphäre Druck konnten titanhaltige Pyroxene aus den Systemen $CaO-MgO-SiO_2-TiO_2$ und $CaO-MgO-SiO_2-TiO_2-Al_2O_3$ erhalten werden. Die maximalen Mengen an eingebautem Titan und Aluminium betrugen dabei im Fall der aluminiumhaltigen Mischkristalle 10 Gewichtsprozente TiO_2 und 16,7 Gewichtsprozente Al_2O_3.

Die Untersuchung der Schmelzprodukte wurde chemisch-analytisch, kristalloptisch, röntgenographisch und mittels Ultrarotspektroskopie durchgeführt.

Die beobachteten Intensitätsverhältnisse geeigneter Flächen von Röntgenpulveraufnahmen stimmen mit den Intensitätsberechnungen der aluminiumfreien Mischkristalle am besten beim Ersatz der Siliziumposition durch Titan überein. Sie sprechen für einen Einbau des Titans in Vierer-Koordination bei diesen synthetischen Pyroxenen.

Anders ist es bei den aluminiumhaltigen Mischkristallen. Nach röntgenographischen Befunden liegt hier das Titan nicht in Vierer-Koordination vor. Die Abhängigkeit der optischen Daten von der chemischen Zusammensetzung der Mischkristalle stimmt dabei im wesentlichen mit den Berechnungen nach den Regressionsformeln von HORI (1954) überein, was als Bestätigung der Röntgenuntersuchung verstanden werden kann.

1. Einleitung und Problemstellung

Nach BARTH (1931), der zuerst die Bildung von Mischkristallen von $CaMgSi_2O_6$ mit $CaMgTi_2O_6$ untersuchte, liegen einige weitere Arbeiten über die Synthese titanhaltiger Pyroxene vor (ZWETKOW 1951 und TSCHESNOKOW 1959), die hinsichtlich des Einbaus des Titans zu unterschiedlichen Resultaten kamen. BEREZHNOI (1950) konnte im Vierstoffsystem $CaO-MgO-SiO_2-TiO_2$ nur definierte Phasen mit höchstens drei verschiedenen Oxiden feststellen (siehe Abb. 1).

In der vorliegenden Arbeit wird neben den Ergebnissen einer verbesserten Synthese-Technik mit den üblichen Untersuchungsmethoden versucht, aus den Intensitätsverhältnissen bestimmter Flächen der Röntgen-Pulveraufnahmen Schlüsse auf die Besetzung der Punktlagen des Gitters titanhaltiger Pyroxene zu bekommen, um vor allen Dingen die Frage nach der Austauschbarkeit von Si^{4+} gegen Ti^{4+} zu klären.

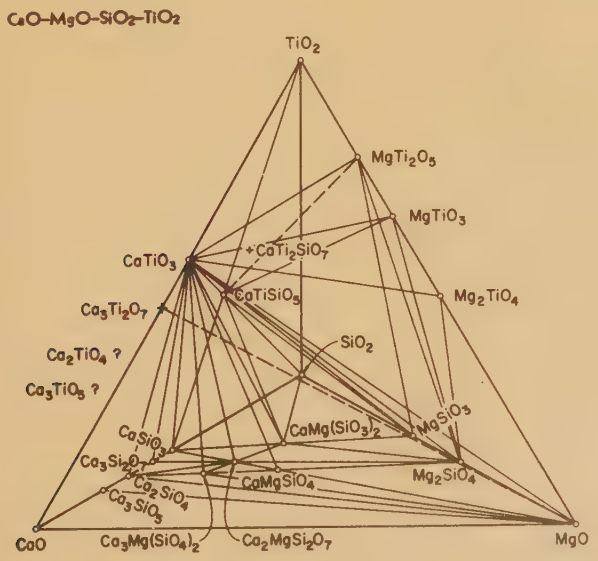


Abb. 1
(entnommen aus "Phase Diagrams for Ceramists"
Fig. 103, S. 180 (1956))

2. Literaturübersicht zum Problem des Austausches von Si^{4+} gegen Titan

KUNO (1955) gibt für die Klinopyroxene folgende allgemeine Formel an:

$$W_{1-p}(X,Y)_{1+p}Z_2O_6$$

dabei bedeuten: $W = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Na^{+}, K^{+}$

$X = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$

$Y = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}$

$Z = Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$

Auffallend bei dieser allgemeinen Formel ist, daß Ti^{4+} in der Y-Position einerseits und zum andern in der Z-Position aufgeführt wird.

Die Literatur über den isomorphen Austausch zwischen Titan und Silizium, vor allem in den Pyroxenen, ist so umfangreich wie widerspruchsvoll. Die verschiedenen Ansichten der einzelnen Autoren lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

Gegen den möglichen Austausch Ti für Si sprechen jene Autoren, die das vorliegende Problem von seiten der Struktur (Ionenradien, Elektronegativitäten u.a.) zu lösen suchen.

Für die Möglichkeit des Austausches sind die Autoren, bei denen die chemisch-analytische Untersuchung im Vordergrund steht.

Als dritte Gruppe sind noch jene zu nennen, die sich für beide Möglichkeiten gleichzeitig aussprechen. Sie machen dabei andere Ionen wie z.B. Al^{3+}-Ionen und Alkaliionen für den Austausch verantwortlich.

Ein Ersatz des Si^{4+}-Ions in seiner tetraedrischen Vierer-Koordination durch das wesentlich größere Ti^{4+}-Ion wurde bis zum Jahre 1930 aus stöchiometrischen Überlegungen heraus als wichtige Titantarnung angenommen, so von KUNITZ (1928), DITTLER (1929) und JAKOB (1930).

1930 hat dann MACHATSCHKI die Ansicht vertreten, daß das Titan nicht wie früher angenommen das Si^{4+} vertrete, sondern das Mg^{2+} oder andere isomorphe Elemente. Seine Ansicht stützt sich auf die kristallchemischen Untersuchungen von GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern, der die scheinbaren Atom- bzw. Ionenradien dafür verantwortlich macht. Die Radien der in Frage kommenden Ionen betragen (nach PAULING 1950):

Si^{4+}	0,41 Å
Mg^{2+}	0,65 Å
Ti^{4+}	0,68 Å
Ti^{3+}	0,69 Å

WINCHELL hat 1923 bei Titan-Augiten das Titan zu den Sesquioxiden gerechnet. Entsprechend äußert sich auch HESS (1949), der die Möglichkeit verneint, daß ein anderes Ion als Al^{3+} anstelle des Si^{4+} stehen kann. Demgegenüber meint HOLZNER (1934), daß bei der Augitkristallisation aus dem Schmelzfluß Ti^{4+} bei mangelndem Al^{3+}-Gehalt bis zu einem gewissen Grad an die Stelle von Si^{4+} tritt, da in einigen Fällen das vorhandene Al^{3+} nicht zur Auffüllung der Z-Gruppe ausreicht. Ebenfalls weisen auch DIXON und KENNEDY (1933) auf eine zumindest metastabile Vierer-Koordination des Titans in Titan-Augiten hin. Siehe ebenfalls MUIR (1951) und KUNO (1955), von denen letzterer bemerkt, daß bei drei seiner Analysen von subcalcischen Augiten bemerkenswert viel Fe^{3+} und das gesamte Ti^{4+} in der Z-Gruppe vorhanden sein muß, wenn die theoretische Formel als richtig angesehen werden soll. Den möglichen Eintritt von Fe^{3+} an die Stelle des Si^{4+} beschreiben SEGNIT (1953), KUNO (1955) und KÖNIG (1960). WILKINSON (1956) bezeichnet den Eintritt des Titans an Stelle des Siliziums als Funktion des Al_2O_3-Gehaltes. LE BAS (1962) meint, daß Titan nur in den peralkalischen Reihen der Pyroxene in die Z-Gruppe geht; in den alkalifreien Typen kommt es seiner Meinung nach nicht an dieser Stelle vor.

Nach AHRENS (1953) besteht auf Grund der Ähnlichkeit der Ionenradien von Fe^{3+} und Ti^{4+} die Möglichkeit einer gegenseitigen Vertretung, obwohl noch andere Faktoren, wie Ionisierungspotential und elektrische Ladung, die Löslichkeit beeinflussen.

KUNO (1955) entwickelt für die gegenseitige Vertretbarkeit von Fe, Ti und Si bei hohen Temperaturen folgende Theorie: Bei hoher Temperatur liegen in der Schmelze Al-O-, Ti-O- und Si-O- Tetraeder vor. Durch schnelles Abkühlen verbinden sich z.B. die Fe-O-Tetraeder mit den Si-O-Tetraedern um eine (Si,Fe)-Kette zu bilden. Beim langsamen Abkühlen bilden sich zwar auch (Si,Fe)-Ketten, aber bei der Einstellung des Gleichgewichtes wird das Fe^{3+} sukzessive durch Si^{4+} bzw. Al^{3+} ersetzt.

Nach LINDEMANN (1960) sprechen gegen eine solche Annahme, wie KUNO sie macht, strukturelle Gründe. Auf Grund seiner Ergebnisse treten die SiO_4-Tetraeder nur zu Ketten der cis-trans-Form zusammen. Unter dieser Voraussetzung und unter Beachtung der Tetraederabstände müßten die wesentlich größeren Ti^{4+}-Ionen entweder zu einer anderen Kettenanordnung führen (etwa cis-cis-Form wie bei den Germanaten) oder es müßten sich zumindest die Zelldimensionen stark verändern.

Nach GOLDSCHMIDT (1954) verlangt Ti^{4+} in Silikaten wegen seines Ionenradius gegenüber Sauerstoff eine Koordinationszahl 6. Eine Ausnahme bildet der Schorlomit, ein titanreicher Kalkeisengranat. ZEDLITZ (1933) berichtet darüber, daß auf Grund seiner Analysen und Röntgenpulveraufnahmen das Titan in diesem Mineral nur in der Koordinationszahl 4 vorhanden sein kann. Im Schorlomit, der bei relativ hohen Temperaturen in gewissen Nephelingesteinen entstanden ist, ersetzt Ti^{4+} nicht nur teilweise das Fe^{3+}, sondern auch das Si^{4+}, was eine Zunahme der Strukturdimensionen zur Folge hat. Zum selben Ergebnis, also dem Eintritt des Ti an die Stelle des Si kommt auch TARTE (1960) durch seine IR-spektroskopischen Untersuchungen des Schorlomits.

3. Versuchsschmelzen und deren Produkte

Die Oxide CaO, MgO, SiO_2, TiO_2 und Al_2O_3 (vgl. Tabelle 1) wurden in bestimmten Verhältnissen vermischt, sodann im Tamann-Ofen auf etwa 1450°C eine halbe Stunde lang erhitzt. Die durch Abschreckung erhaltenen Gläser wurden anschließend in einem Sillitstabofen durch Temperung zur Kristallisation gebracht.

Tabelle 1 Ausgangsoxide

CaO	durch Glühen von $CaCO_3$, Merck p.a.
MgO	Merck p.a.
SiO_2	Quarzsand der Fa. Dörentrup, Reinheit 99,2%
TiO_2	Merck, chemisch rein
Al_2O_3	Merck p.a.

Die durchgeführten Schmelzen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Aluminiumfreie Schmelzen:
   1.1 Schmelzen der Oxide CaO, MgO, SiO_2 und TiO_2 im stöchiometrischen Verhältnis des Diopsids (Si^{4+} wird von Ti^{4+} ersetzt).
   1.2 Schmelzen der Oxide CaO, MgO, SiO_2 im Verhältnis wie sie im Diopsid vorliegen mit einem zusätzlichen TiO_2-Überschuß.
2. Aluminiumhaltige Schmelzen:
   Schmelzen der Oxide CaO, MgO, SiO_2, TiO_2 und Al_2O_3 im stöchiometrischen Verhältnis des Diopsids (Al^{3+} und Ti^{4+} für Si^{4+} bzw. Mg^{2+}) wie folgt:
   2.1 $Ca\,Mg\,Si\,Si\,O_6$ (Mg → Al; Si → Al; Si → Ti)
   2.2 $Ca\,Mg\,Si\,Si\,O_6$ (Mg → Al; Si → Al; Si → Ti)

Eine genaue Aufstellung der Versuchsschmelzen sowie deren Produkte auf Grund mikroskopischer Untersuchung gibt Tabelle 2.

Tabelle 2 Schmelzen und Schmelzprodukte

Gruppe	Probe Nr.	Zusammensetzung der Schmelze	Schmelzprodukte
1	17	$CaMgSi_{1,88}Ti_{0,12}O_6$	Pyrox. mit teilw. anhaft. Krist.
	18	$CaMgSi_{1,84}Ti_{0,16}O_6$	Pyrox. mit teilw. anhaft. Krist.
	19	$CaMgSi_{1,80}Ti_{0,20}O_6$	Pyrox. mit teilw. anhaft. Krist.
	20 (= 17)	$CaMgSi_{1,88}Ti_{0,12}O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	21 (= 19)	$CaMgSi_{1,80}Ti_{0,20}O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	22	$CaMg_{0,88}Ti_{0,6}Si_2O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	23	$CaMg_{0,80}Ti_{0,10}Si_2O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	25	$CaMgSi_2O_6 + TiO_2$	vereinzelt Pyrox., Rutilkörner
	26	$CaMgSi_2O_6 + TiO_2$	vereinzelt Pyrox., Rutilkörner
	27	$CaMgSi_2O_6$ + 5 Gew.-% TiO_2	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	28	$CaMgSi_2O_6$ + 10 Gew.-% TiO_2	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat., Gläser
	29	$CaMgSi_2O_6$ + 20 Gew.-% TiO_2	Pyrox. mit anhaft. opak. Mat.
2	1	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,6}Ti_{0,2}O_6$	80 - 90% Pyrox., Glaser
	2	$Ca_{0,8}Mg_{0,8}Al_{0,8}Si_{1,4}Ti_{0,2}O_6$	80 - 90% Pyrox., Gläser
	3	$Ca_{0,7}Mg_{0,7}Al_{1,2}Si_{1,2}Ti_{0,2}O_6$	80 - 90% Pyrox., teilw. anhaft. Krist.
	4	$Ca_{0,6}Mg_{0,6}Al_{1,6}Si_{1,0}Ti_{0,2}O_6$	feinkrist. Mat. auf grob. Grundmasse, Glaser
	6	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,4}Ti_{0,4}O_6$	10 - 20% Pyrox., 50% krist. Mat., Rutil
	7	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,2}Ti_{0,6}O_6$	30 - 40% Pyrox. mit Rutilausscheidg., 50% Rutil
	8	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,0}Ti_{0,8}O_6$	feinkrist. Mat.
	9	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,52}Ti_{0,28}O_6$	feinkrist. Mat.
	10	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,56}Ti_{0,24}O_6$	80% Pyrox., Gläser
	11 (= 1)	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,6}Ti_{0,2}O_6$	90% Pyrox.
	12	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,64}Ti_{0,16}O_6$	80 - 90% Pyrox.
	13	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,68}Ti_{0,12}O_6$	80 - 90% Pyrox., Gläser
	32	$CaMg_{0,9}Al_{0,2}Si_{1,6}Ti_{0,3}O_6$	70 - 80% Pyrox. mit anhaft. Krist., Rutil
	33	$CaMg_{0,9}Al_{0,2}Si_{1,7}Ti_{0,2}O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	34	$CaMg_{0,9}Al_{0,2}Si_{1,8}Ti_{0,1}O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	37	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,5}Ti_{0,3}O_6$	80% Pyrox., 20% Rutil
	38 (= 1)	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,6}Ti_{0,2}O_6$	80 - 90% Pyrox., Gläser
	39	$Ca_{0,9}Mg_{0,9}Al_{0,4}Si_{1,7}Ti_{0,1}O_6$	30% Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat., Rest kristallin
	40	$Ca_{0,8}Mg_{0,8}Al_{0,8}Si_{1,34}Ti_{0,26}O_6$	Pyrox., teilw. anhaft. feinkrist. Mat.
	41 (= 2= 42)	$Ca_{0,8}Mg_{0,8}Al_{0,8}Si_{1,4}Ti_{0,2}O_6$	80% Pyrox., vereinzelt mit anhaft. feinkrist. Mat.
	43	$Ca_{0,95}Mg_{0,95}Al_{0,2}Si_{1,7}Ti_{0,2}O_6$	Pyrox. mit anhaft. Restschmelze
	44	$Ca_{0,97}Mg_{0,97}Al_{0,1}Si_{1,85}Ti_{0,1}O_6$	Pyrox. mit wenig anhaft. feinkrist. Mat., vereinzelt Rutil
	45	$Ca_{0,78}Mg_{0,78}Al_{0,9}Si_{1,25}Ti_{0,3}O_6$	Pyrox. mit anhaft. feinkrist. Mat.
	46	$Ca_{0,85}Mg_{0,85}Al_{0,6}Si_{1,4}Ti_{0,3}O_6$	30 - 40% Pyrox.

Zur besseren Übersicht wurden die angestellten Versuchsschmelzen soweit möglich in Abbildung 2 graphisch dargestellt:
Um das eigentlich vorliegende Fünfstoffsystem auf Dreieckkoordinatenpapier darstellen zu können, wurde die Summe Ca^{2+} + Mg^{2+} + Si^{4+} gebildet und als eine Ecke angenommen. In Richtung der beiden anderen Ecken sind die Titan- bzw. Aluminiumgehalte in Atomprozenten aufgetragen.

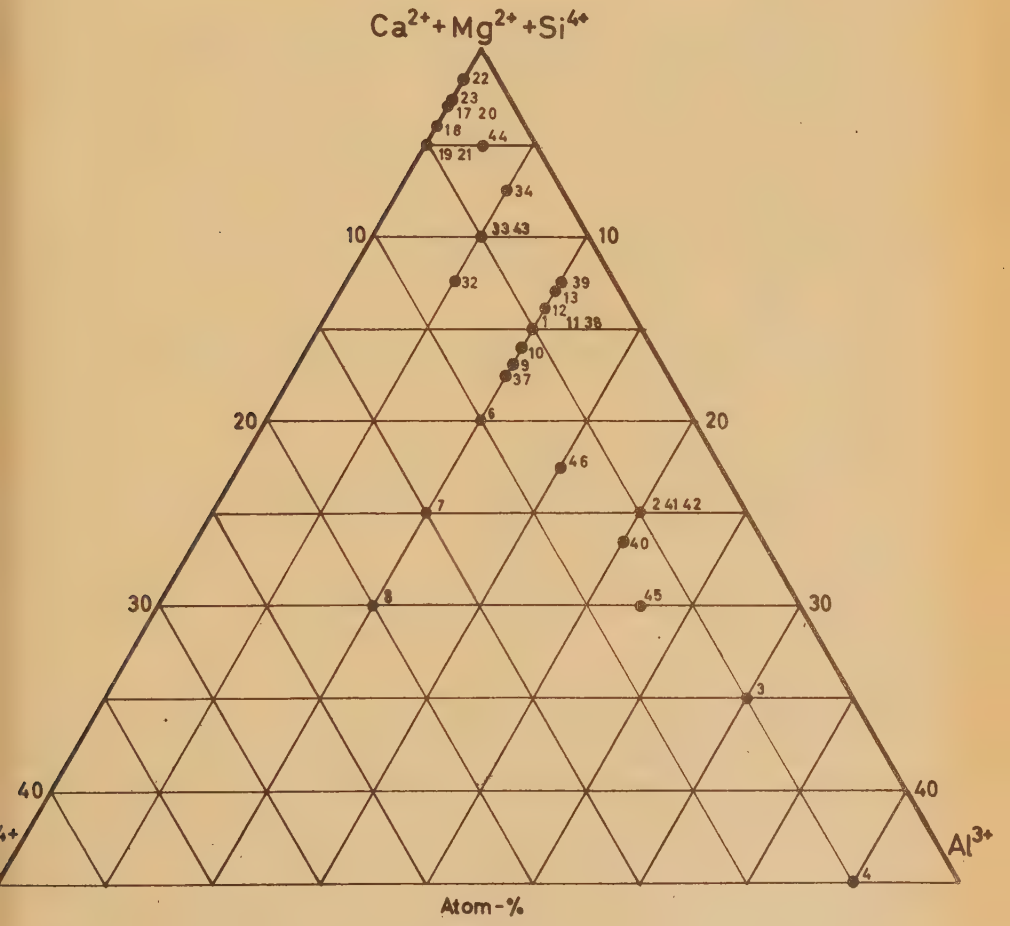


Abb. 2
Zusammensetzung der Schmelzen

4. Chemische Analyse der Mischkristalle aus aluminiumhaltigen Schmelzen

Die mikroskopisch erkannten, weitgehend homogen ausgebildeten Mischkristalle wurden durch Dichtetrennung isoliert und anschließend spektrographisch analysiert.[1] Zum Vergleich dazu wurden noch Analysen von zwei natürlichen titanhaltigen Augiten angefertigt.

Durchführung: Die Silikatanalysen wurden mit einem 3,4 m Gitterspektrographen der Firma HILGER JACO EBERT durchgeführt. Die Einwaagen betrugen pro Analyse 3 x 5 mg der zu analysierenden Substanz. Als Analysenstandards dienten der Standard Diabas W-1 (U.S. Geological Survey) und ein selbstbereiteter Standard (Schmelze Nr. 42).

Analysen mit selbstbereitetem Standard: Untersuchte Proben Nr. 42,43 und 46.

Der Standard wurde erhalten durch Zusammenschmelzen der in Frage kommenden Oxide und anschließender Temperung des entstandenen Glases. Die genaue Zusammensetzung des Standards wurde durch die Einwaage vorgegeben.

Zusammensetzung des Standards:

	Gew.-%	Molquot. bez. auf 6 O	
SiO_2	38,6	Si	1,4
TiO_2	7,3	Ti	0,2
Al_2O_3	18,7	Al	0,8
CaO	20,6	Ca	0,8
MgO	14,8	Mg	0,8

Analysen mit Standard Diabas W-1: Die Proben Nr. 3, 12 und 40 wurden mit dem Standard Diabas W-1 aufgenommen und mit Hilfe des Standards Nr. 42 korrigiert. Die beiden natürlichen Augite wurden ebenfalls auf W-1 bezogen.

[1] Chemotechnikerin Frl. Eder möchte ich an dieser Stelle für die gewissenhafte Durchführung der Spektralanalysen danken.

Tabelle 3

Chemische Zusammensetzung der isolierten Proben

Probe:	1	3	12	40	42	43	46
	Gewichtsprozente:						
SiO_2	42,8	38,5	41,0	36,3	36,8	47,5	38,2
TiO_2	6,8	8,4	7,3	10,0	7,6	5,5	9,3
Al_2O_3	10,1	16,7	11,1	15,4	17,7	4,4	14,6
MgO	15,7	13,2	14,3	15,1	13,2	16,5	13,5
CaO	23,6	22,1	25,5	21,5	23,7	25,1	24,1
Summe:	99,0	98,9	99,2	98,3	99,0	99,0	99,7
	Molquotienten bezogen auf 6 O:						
Si^{4+}	1,58	1,43	1,53	1,36	1,38	1,75	1,41
Ti^{4+}	0,19	0,23	0,23	0,28	0,21	0,15	0,26
Al^{3+}	0,44	0,73	0,47	0,68	0,78	0,19	0,64
Mg^{2+}	0,86	0,71	0,90	0,84	0,68	0,91	0,74
Ca^{2+}	0,93	0,88	0,85	0,86	0,95	0,99	0,96
Summe:	4,00	3,98	3,98	4,02	4,00	3,99	4,01

Tabelle 4

Chemische Zusammensetzung der natürlichen Augite

Probe:	Gewichtsprozente 1)	2)		Molquot. bez. auf 6 O 1)	2)
SiO_2	37,0	42,3	Si	1,39	1,57
TiO_2	5,4	2,8	Ti	0,15	0,08
Al_2O_3	15,5	9,8	Al	0,68	0,43
Fe_2O_3	9,7	9,9	Fe	0,27	0,28
MgO	14,9	11,0	Mg	0,83	0,61
CaO	13,7	22,2	Ca	0,55	0,89
Na_2O	2,4	0,7	Na	0,18	0,05
K_2O	0,7	0,5	K	0,03	0,02
Summe:	99,3	99,2		4,08	3,93

1) Augit aus vulkanischem Tuff, Großsprießen in Böhmen

2) Augit vom Kilima-Njaro

Abschätzung des Analysenfehlers: Zur Überprüfung der Genauigkeit der Analysen bezogen auf den selbstbereiteten Standard Nr. 42 wurden 2 Gläser (Nr. 47 und Nr. 48) bekannter Zusammensetzung (Einwaage) analysiert. Die Analytikerin kannte die tatsächliche Zusammensetzung von Probe 48 nicht.
In Tabelle 5 werden die theoretischen Werte mit den gefundenen Werten der beiden Gläser verglichen:

Tabelle 5 Vergleichswerte

Probe Nr:	47				48			
	Gew.-%		Abw.v.th.Wert		Gew.-%		Abw.v.th.Wert	
	theor.	gef.	abs.%	rel.%	theor.	gef.	abs.%	rel.%
SiO_2	45,2	46,6	+1,4	+3,1	38,6	38,7	+0,1	+0,3
TiO_2	5,9	5,6	-0,3	-5,1	7,4	7,2	-0,2	-2,7
Al_2O_3	8,8	8,7	-0,1	-1,1	18,7	18,4	-0,3	-1,6
MgO	16,7	17,0	+0,3	+1,8	14,7	14,5	-0,2	-1,4
CaO	23,3	22,0	-1,3	-5,6	20,6	21,2	+0,6	+2,9

Zur Abschätzung des Einflusses des Analysenfehlers auf die jeweilig berechnete Substanzformel bezogen auf 6 O soll die Probe 47 aus obiger Tabelle dienen.

Probe Nr. 47: (auf selbstbereiteten Standard Nr. 42 bezogen)

Molquot. bezogen auf 6 O

	theoretischer Wert (Einwaage der Oxide)	gefundener Wert
Si	1,64	1,69
Ti	0,16	0,15
Al	0,40	0,37
Mg	0,90	0,92
Ca	0,90	0,85

5. Untersuchung und Deutung der Schmelzergebnisse sowie deren Gegenüberstellung zu früheren Befunden

5.1 Optische Daten

Zur Beurteilung des Problems ob Titan in Vierer-Koordination eintritt, werden die optischen Daten der aluminiumfreien und die der aluminiumhaltigen Mischkristalle herangezogen.

Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Optik der Pyroxene geben vor allem HESS (1949) und MUIR (1951) an. Sie nehmen dabei im Mittel einen TiO_2-Gehalt von 0,4 Mol-% an. Der Einfluß des Titans auf die optischen Daten der aluminiumfreien Ti-Augite wird von BARTH (1931) bei seinen synthetischen Mischkristallen näher beschrieben; pro Prozent TiO_2 sollen alle Brechzahlen gleichmäßig um 5 Einheiten in der dritten Dezimale ansteigen.

5.11 Aluminiumfreie Mischkristalle

BARTH gibt die optischen Daten von synthetischen Mischkristallen an, bei denen Titan in Vierer-Koordination vorliegen soll (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6 Optische Daten nach BARTH

Zusammensetzung	n_α	n_β	n_γ	Δn	$2V_\gamma$
94 $CaMgSi_2O_6$ 6 $CaMgTi_2O_6$	1,685	1,691	1,712	0,027	60°
90 $CaMgSi_2O_6$ 10 $CaMgTi_2O_6$	1,700	1,708	1,730	0,030	60°

Den beiden Mischkristallen in Tabelle 6 entsprechen die Schmelzzusammensetzungen unserer Proben Nr. 17 bzw. 19 (die Zusammensetzung der Probe Nr. 18 liegt dazwischen). Die optischen Werte der dabei erhaltenen homogenen Mischkristalle sind in Tabelle 7 angegeben. Der Vergleich zeigt keine Übereinstimmung der gefunden Werte mit den BARTHschen Angaben.

Tabelle 7 Mischkristalle aus dem System $CaO-MgO-SiO_2-TiO_2$

Probe Nr.	n_α	n_β	n_γ	Δn	$2V_\gamma$
17	1,661	1,668	1,692	0,031	~60°
18	1,661	1,668	1,692	0,031	~60°
19	1,661	1,668	1,691	0,030	~60°

(Auslöschungsschiefe $c \wedge \gamma$: (Probe Nr. 17, 18, 19) ~30°)

5.12 Aluminiumhaltige Mischkristalle

1951 veröffentlichte ZWETKOW Regressionsformeln für synthetische Klinopyroxene und 1961 machte WINCHELL umfangreiche Angaben über optische Regressionen für das ganze Gebiet der Klinopyroxene. HORI (1954) und HENRIQUES (1958) geben ebenfalls Regressionsformeln an.

Die Tabellen 8 und 9 zeigen einen Vergleich der nach HORI und ZWETKOW berechneten optischen Konstanten mit den tatsächlich beobachteten Werten der entsprechenden Mischkristalle:

Tabelle 8 Berechnete optische Konstanten

Probe Nr.	n_α	n_β	n_γ	Δn	$2V_\gamma$
	nach HORI				
43	1,708	1,721	1,726	0,018	--
1	1,699	1,705	1,724	0,025	--
12	1,708	1,707	1,732	0,024	--
42	1,717	1,717	1,742	0,025	--
3	1,721	1,723	1,750	0,029	--
46	1,722	1,719	1,744	0,017	--
40	1,724	1,719	1,746	0,022	--
	nach ZWETKOW				
43	--	--	--	--	--
1	1,695	1,721	1,736	0,041	--
12	1,700	1,725	1,739	0,039	--
42	1,708	1,733	1,748	0,040	--
3	1,711	1,736	1,750	0,039	--
46	1,715	1,740	1,758	0,043	--
40	1,721	1,745	1,756	0,035	--

Zu Tabelle 8: $2V_\gamma$ bei HORI ergibt negative Werte und ist deshalb nicht aufgeführt.

Tabelle 9 Gefundene optische Konstanten

Probe Nr.	n_α	n_β	n_γ	Δn	$2V_\gamma$ [Grad] weiß	450 mμ	510 mμ	696 mμ
43	1,683	1,688	1,704	0,031	43,5	42,5	43,5	46,0
1	1,704	1,707	1,729	0,025	40,5	40,0	41,0	46,5
12	1,698	1,702	1,725	0,027	45,0	41,0	43,0	47,5
42	1,713	1,717	1,743	0,030	41,5	37,5	42,5	47,5
3	1,711	1,716	1,739	0,029	48,1	44,5	45,5	52,5
46	1,724	1,728	1,748	0,024	42,0	37,5	41,0	45,0
40	1,725	1,728	1,747	0,022	39,0	36,0	37,5	43,5

Geschätzter Meßfehler der Achsenwinkeldispersion: $\pm 1^\circ$
(Die Proben sind nach steigendem Titan-Gehalt geordnet).

Ein Vergleich der berechneten Werte mit den gefundenen in Tabelle 9 zeigt mit HORI bessere Übereinstimmung als mit ZWETKOW.
Bei HORI ergeben sich für die n_α- und n_γ-Werte im allgemeinen nur Abweichungen in der 3. Dezimale. Aber auch größere Unterschiede (2. Dezimale) sind anzutreffen.
Die n_β-Werte, ebenso die Achsenwinkel lassen sich praktisch nicht vergleichen. Eventuell liegt in den für n_β und 2V angegebenen HORIschen Regressionsformeln ein Rechenfehler vor; denn man erhält, wie die Tabelle zeigt, teilweise n_β-Werte, die kleiner sind als die entsprechenden n_α-Werte.
Die manchmal recht großen Abweichungen bei den n_α- und n_γ-Werten hat auch HORI bei Ti-Augiten beobachtet. Sie treten nach seinen Angaben immer dann auf, wenn in den Analysen der betreffenden natürlichen Minerale Al^{3+} und Si^{4+} nicht für die Auffüllung der Tetraederplätze ausreichen. Er nimmt an, daß dann Ti^{4+} und Fe^{3+} in Tetraederposition gehen. In diesen Fällen liegen die gemessenen n_α-, n_γ- und auch n_β-Werte tiefer als die berechneten. Die Größenordnung der Abweichungen ist dabei die gleiche wie in unserer Tabelle.

Die nach HORI berechneten Werte wurden durch folgende theoretische

Verteilung der Koordinationszahlen erhalten:
Ausgegangen wird von der theoretischen Formel für Klinopyroxene (vgl. Kap. 2). Das zum Molquotienten 2 fehlende Si wird durch Al ersetzt. (Reicht Al nicht aus, so wird Ti hinzugenommen). Der Rest Al geht in Sechser-Koordination.

Zum Vergleich dazu wurde nun folgendermaßen vorgegangen: Das fehlende Si wird mit Ti aufgefüllt. Al wird erst dann hinzugenommen, wenn das Ti nicht ausreicht. Die Hauptmenge Al geht in Sechser-Koordination. Das so erhaltene Ergebnis für n_α und n_γ ist in Tabelle 10 dargelegt.

Tabelle 10

	Probe Nr. 43	1	12	42	3	46	40
n_α	1,736	1,764	1,770	1,782	1,793	1,838	1,812
n_γ	1,744	1,767	1,772	1,774	1,791	1,817	1,802

Die auf diese Weise errechneten Werte weichen sehr stark von den gefundenen ab. Nach den Regressionsformeln ist es also wahrscheinlich, daß Ti bei den aluminiumhaltigen Ti-Augiten in Sechser-Koordination vorliegt, was auch dem röntgenographischen Befund entspricht.
Bei den aluminiumfreien Augiten konnten diese Regressionsformeln nicht angewandt werden, weil die chemische Zusammensetzung nicht zu ermitteln war.

Auslöschungsschiefen konten auf Grund der Kornform nicht gemessen werden; eine Spaltbarkeit war nicht zu erkennen.

Pleochroismus war in beiden Systemen nicht festzustellen.

Geneigte Dispersion zeigten die aluminiumhaltigen Mischkristalle. Sie nimmt mit steigendem Titangehalt zu und stimmt mit den Beobachtungen Ti-haltiger Pyroxene überein (siehe HOLZNER 1934).

5.2 Chemische Werte

5.21 Der Einfluß von Alkalien

Die dargestellten Ti-Augite wurden in jedem Fall aus alkalifreien Schmelzen erhalten. Dabei konnten maximal 10 Gew.-% TiO_2 und 16,7 Gew.-% Al_2O_3 eingebaut werden. In "Rock Forming Minerals" werden für die natürlichen titanhaltigen Pyroxene 9% TiO_2 und 8,3% Al_2O_3 als Höchstmengen angegeben.
KUSHIRO (1960) wie auch Le BAS (1962) machen für den Eintritt des Titans in Klinopyroxene einen gewissen Alkaligehalt verantwortlich, was in dieser Arbeit nicht bestätigt werden konnte.

5.22 Der Einfluß von Al_2O_3

Wie später aus Kapitel 6 ersichtlich, ist für den Titaneinbau in das Diopsidgitter kein Aluminiumgehalt der betreffenden Schmelze Voraussetzung. Wieweit Unterschiede zwischen den eingebauten Titanmengen bei Al-haltigen und Al-freien Schmelzen vorhanden sind, kann nicht angegeben werden, da von den entsprechenden Al-freien Proben keine chemischen Analysen vorliegen.

5.23 Die Oxydationsstufe des Titans in den synthetischen und natürlichen Ti-Augiten

Die beim Schmelzen der Oxidgemische im Tamannofen anfallenden Gläser waren meist farblos, vereinzelt traten aber auch violette Färbungen auf.
Beide Glasarten wurden auf die Oxidationsstufe des Ti untersucht. Dabei zeigte sich, daß nur die gefärbten Gläser Ti^{3+} enthielten. Die nach Temperung in normaler Atmosphäre im Sillitstabofen entstandenen kristallinen Phasen enthielten in jedem Falle, gleich ob aus farblosen oder gefärbten Gläsern entstanden, kein Ti^{3+} mehr.

Nach JUNKER (1936) wird TiO_2 in CO-Atmosphäre schon ab 800°C merklich zu Ti_2O_3 reduziert. Aus diesem Grunde wurden auch im Tamannofen bei undichten Probegefäßen violette Gläser erhalten.

Das TiO_2 selbst ist bei den vorliegenden Versuchsbedingungen thermisch stabil. Nach EHRLICH (1939) tritt eine thermische Dis-

soziation des TiO_2 erst bei höherer Temperatur ein. Er erhielt bei 1/2stündigem Erhitzen von TiO_2 auf 1600°C im Vakuum ein dunkelblaues Abbauprodukt der Zusammensetzung $TiO_{1,97}$.

Ti-Augite mit Titan in der 3. Oxidationsstufe: Schon 1929 versuchte DITTLER Ti-Augite mit niedrigeren Oxidationsstufen des Ti darzustellen. Er ging dabei von natürlichen Ti-Augiten aus und reduzierte diese im H_2-Strom.

Synthetische Ti-Augite mit dreiwertigem Titan stellte TSCHESNOKOW (1959) aus den Ausgangsgemischen

60% $CaMgSi_2O_6$
20% $CaAl_2SiO_6$
20% $CaTi_2SiO_6$

her. Es gelang ihm, das vorliegende Ti^{3+} durch Spektralabsorptionbanden bei 500 mu nachzuweisen.

Die Oxidationsstufen des Titans in den natürlichen Ti-Augiten: In welcher Oxidationsstufe das Ti in den natürlich vorkommenden Ti-Augiten vorliegt, ist bis jetzt noch nicht genügend geklärt. Analytische Schwierigkeiten bildet dabei das Eisen, das in fast allen natürlichen Ti-Augiten vorhanden ist.
Aus der Betrachtung der Normalpotentiale der in Frage kommenden Ionenübergänge

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$
$$Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+} + e^-$$

schließt STSCHERBINA (1939), daß Ti^{3+} und Fe^{3+} nebeneinander in einem Mineral bzw. in ein und demselben Vorkommen nicht beständig sind. Ti^{3+} als bemerkenswerter Anteil am Gesamttitangehalt kann nur dann erwartet werden, wenn alles Fe als Fe^{2+} vorliegt, wie es z.B. in gewissen "hortonolite gabbros" der Fall ist.

Es wird im allgemeinen angenommen (vgl. HOLZNER 1934), daß das Ti in den natürlichen Ti-Augiten in der 4. Oxidationsstufe vorliegt. Dem widerspricht aber die oft auftretende violette Färbung der natürlichen Ti-Augite. Auch für den oft vorkommenden Pleochroismus kann das Ti^{3+} (TSCHESNOKOW 1959) verantwortlich sei Die synthetischen Augite, bei denen wie nachgewiesen kein Ti^{3+} vorliegt, sind dementsprechend farblos und zeigen außerdem keiner

Pleochroismus. DITTLER (1929) meint nun, daß eventuell vorhandene Spuren an Vanadin und Seltenen Erdmetallen für diese charakteristischen optischen Eigenschaften der natürlichen Ti-Augite verantwortlich sind.

6. Versuch zur Klärung des Problems mit Hilfe von Röntgenpulveraufnahmen

Zwischen den Debye-Scherrer-Aufnahmen von synthetischem Diopsid und denen der durchgeführten Schmelzen bestehen gewisse Unterschiede. Sie treten auf bei einem Vergleich der relativen Intensitäten entsprechender Reflexe und zum Teil auch bei einer Gegenüberstellung der d-Werte.

Es soll nun versucht werden mit Hilfe dieser Unterschiede Schlüsse auf die isomorphe Vertretbarkeit Si^{4+} - Ti^{4+} in synthetischen Klinopyroxenen zu ziehen. Vorausgesetzt wird dabei, daß die Mischkristalle der Raumgruppe des Diopsids zugeordnet werden können, und die Atomparameter des Diopsids erhalten bleiben.

Nach LINDEMANN (1961) gilt:

Atomkoordinaten von Diopsid (Raumgruppe C_{2h}^6 - C2/c):

	x	y	z
Ca	0,000	-0,301	0,250
Mg	0,000	0,084	0,250
Si	0,211	0,410	0,221
OI	0,377	0,403	0,138
OII	0,140	0,250	0,331
OIII	0,153	0,489	0,000

Punktlagen von Diopsid (Akmit, Jadeit und Spodumen):

Zähligkeit Z = 4

Während Ca, Mg die vierzähligen Speziallagen einnehmen, besetzen Si und O die allgemeinen Punktlagen.

a) Speziallage:

0,y,1/4; 0,$\bar{y}$,3/4; 1/2,1/2+y,1/4; 1/2,1/2-y,3/4;

b) allgemeine Punktlage (achtzählig):

x,y,z; $\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$; $\bar{x}$,y,1/2-z; x,$\bar{y}$,1/2+z;
1/2+x,1/2+y,z; 1/2-x,1/2-y,$\bar{z}$; 1/2-x,1/2+y,1/2-z;
1/2+x,1/2-y,1/2+z.

Die relativen Intensitäten der einzelnen Linien sind gegeben durch (SAGEL 1958):

$$J = \alpha \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} F^2 A(\theta) \vartheta ;$$

dabei bedeuten:

J = relative Intensität der Linien
α = Konstante
θ = Glanzwinkel der Röntgenstrahlen
F = Strukturfaktor
$A(\theta)$ = Absorptionsfaktor
ϑ = Temperaturfaktor

Absorptionsfaktor $A(\theta)$ und Temperaturfaktor ϑ werden in erster Näherung als konstant betrachtet. Den größten Einfluß auf die relative Intensität hat also der Strukturfaktor F, der im Quadrat in die Gleichung eingeht.

6.1 Indizierung der Aufnahmen

Die Indizierung erfolgte auf Grund berechneter d-Werte für Diopsid mit Hilfe der quardatischen Form der Braggschen Gleichung (für monokline Gitter):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac \sin^2\beta} ;$$

Nach LINDEMANN (1961) sind folgende Gitterkonstanten einzusetzen:

a = 9,739 Å
b = 8,921 Å
c = 5,247 Å
$\beta = 74^\circ 10'$

6.2 Mischkristalle aus CaO, MgO, SiO_2 und TiO_2

Die Straumanisaufnahmen der Proben Diopsid, Nr. 17, Nr. 18 und Nr. 19 zeigt Abbildung 3.

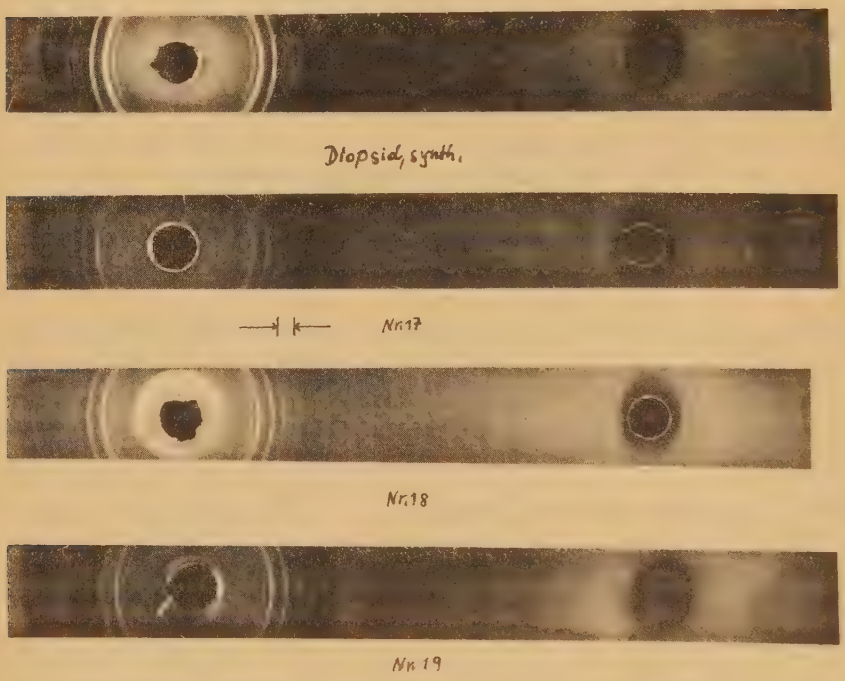


Abb. 3
Röntgenpulveraufnahmen nach Straumanis

Charakteristische Unterschiede der nummerierten Proben gegenüber Diopsid werden besonders bei Probe Nr. 17 im angezeichneten Bereich festgestellt. Eine merkliche Verstärkung gegenüber den Diopsidlinien zeigen sowohl die erste als auch die letzte Linie des Bereichs ((31$\bar{1}$) und (132)). Eine Abschwächung der Reflexe (330), (331) und (421) ist in Abbildung 4 und 5 zu erkennen.

Abbildung 4 und 5 auf der nächsten Seite zeigen die Photometerkurven der Pulveraufnahmen von Diopsid bzw. Probe Nr. 17.

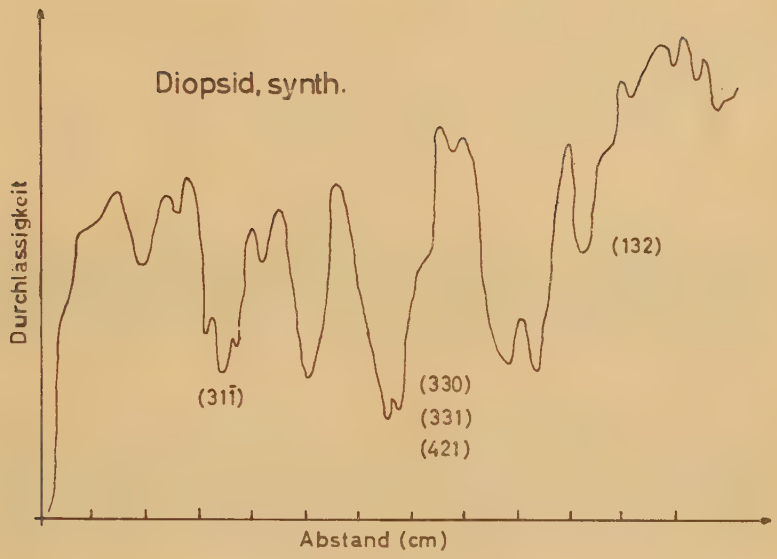


Abb.4 Photometerkurve

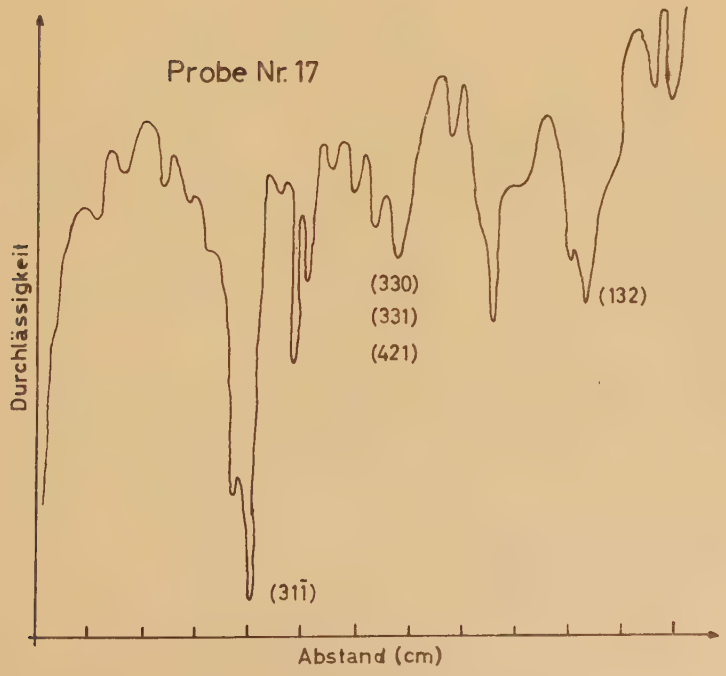


Abb. 5 Photometerkurve

Für die untersuchten Reflexe ergeben sich folgende Atomstreufaktoren $\frac{\sin\theta}{\lambda}$:

(hkl)	$(31\bar{1})$	(330)	(331)	(421)	(132)
$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	0,22	0,23	0,23	0,24	0,25

Unter der Annahme, daß Ti^{4+} weder an Stelle von Ca^{2+} noch von O^{2-} treten kann, läßt sich die beobachtete Linienverstärkung bzw. Abschwächung nur dann rechnerisch erhalten, wenn Ti für Si eingesetzt wird (Ti für Mg würde den jeweils entgegengesetzten Effekt haben).

Es wurde nun versucht, dieses rein qualitative Ergebnis etwas quantitativ zu gestalten. Zu diesem Zwecke wurden die jeweiligen F^2-Werte einmal für reinen Diopsid und zum andern für Mischkristalle berechnet. Dabei soll Ti statistisch auf den Plätzen des Si verteilt sein, und zwar im Verhältnis 1 : 10. Eine Übersicht gibt Tabelle 11.

Tabelle 11 Vergleich der F^2-Werte

(hkl)	$d_{berech.}$	$d_{Probe\ 17}$	$F^2_{Probe\ 17}/F^2_{Diopsid}$
$(31\bar{1})$	2,302	2,263	1,02
(330)	2,149		0,99
(331)	2,135	2,135	0,92
(421)	2,116		0,96
(132)	1,967	1,963	1,01

Die relativ starke Abweichung des beobachteten d-Wertes vom gefundenen bei der Fläche $(31\bar{1})$ dürfte auf ungleichmäßige Filmschrumpfung zurückzuführen sein. Eine Wiederholung dieser Aufnahme ergab für diese Linie einen d-Wert von 2,302.

6.3. Mischkristalle aus CaO, MgO, SiO_2, TiO_2 und Al_2O_3

Von den Proben dieser Mischkristallreihe wurde die Nummer 46 zum Vergleich mit dem synthetischen Diopsid herangezogen:

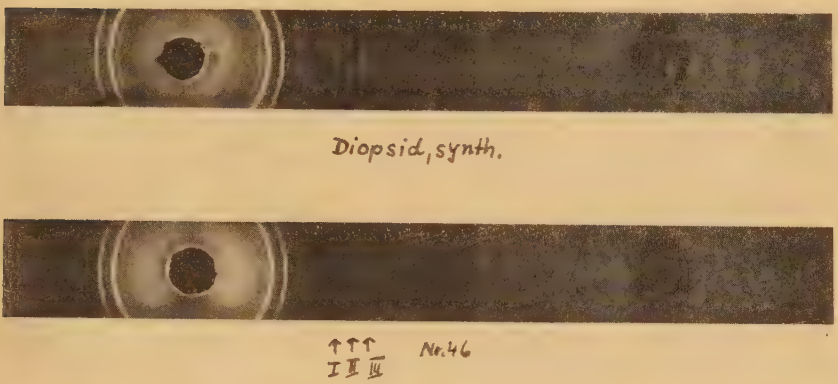


Abb. 6
Röntgenpulveraufnahmen nach Straumanis

Die mit I, II und III bezeichneten Doppellinien der Nummer 46 zeigen charakteristische Unterschiede zu den entsprechenden Linien des Diopsids. In den folgenden Tabellen Nr. 12, 13 und 14 werden nun für die drei bezeichneten Doppellinien nachstehende Größen aufgeführt: Durchlässigkeiten, d-Werte, Verhältnis der F^2- bzw. I-Werte.

Doppellinie I:

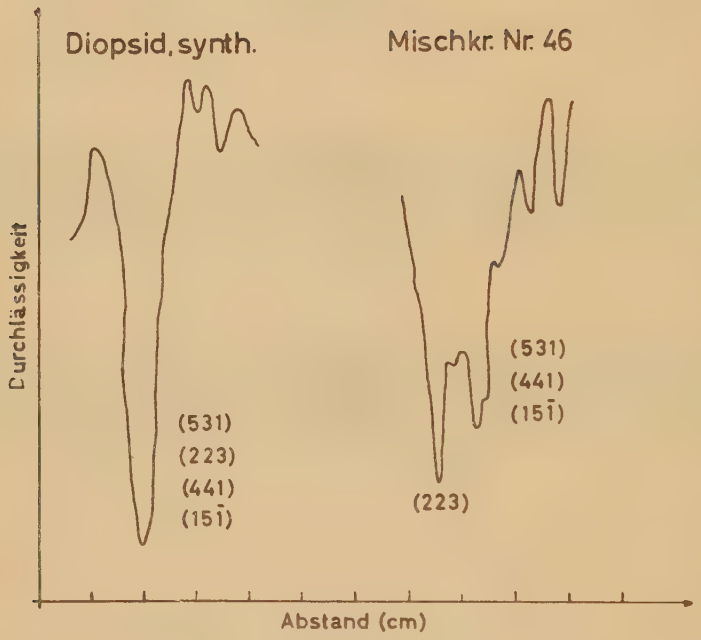


Abb. 7
Photometerkurven

Tabelle 12

(hkl)	Diopsid I	Diopsid $d_{ber.}$	Mischkristall Nr. 46 $d_{gef.}$	Mischkristall Nr. 46 $d'_{ber.}$	F'^2	I'
(223)	sst	1,622	1,622	1,638	0,93	0,95
(531)	sst	1,623		1,624	0,97	0,97
(441)	mst	1,630	1,641	1,631	0,81	0,83
(15$\bar{1}$)	mst	1,631		1,632	1,05	1,04

I = Intensität (Diopsid (Zillertal) nach LINDEMANN 1960)
F'^2 = $F^2_{Diopsid} : F^2_{Mischkr. Nr. 46}$
I' = $I_{Diopsid} : I_{Mischkr. Nr. 46}$
d' siehe nachfolgenden Text

Doppellinie II:

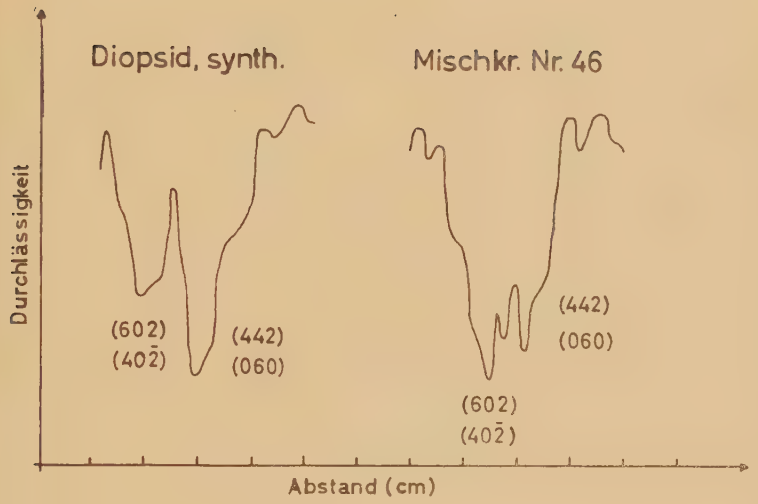


Abb. 8
Photometerkurven

Tabelle 13

(hkl)	Diopsid I	Diopsid $d_{ber.}$	Mischkristall Nr. 46 $d_{gef.}$	Mischkristall Nr. 46 $d'_{ber.}$	F'^2	I'
(602)	m	1,527	1,536	1,532	1,03	1,05
(40$\bar{2}$)	m	1,522		1,531	1,02	1,04
(442)	m	1,494	1,513	1,508	0,82	0,83
(060)	m-mst	1,487		1,487	1,03	1,04

Doppellinie III:

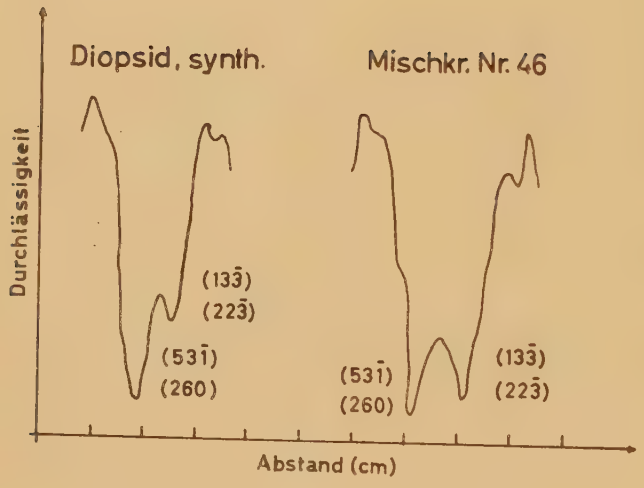


Abb. 9
Photometerkurven

Tabelle 14

(hkl)	Diopsid I	Diopsid $d_{ber.}$	Mischkristall Nr. 46 $d_{gef.}$	Mischkristall Nr. 46 $d'_{ber.}$	F'^2	I'
(53$\bar{1}$)	st	1,422	1,422	1,424	0,93	0,93
(260)	s	1,417		1,417	0,91	0,91
(13$\bar{3}$)	mst	1,397	1,405	1,409	1,41	1,41
(22$\bar{3}$)	m	1,389		1,402	0,93	0,93

Ergebnis:

Die Betrachtung erfolgt nach zwei Gesichtspunkten:

1) Vergleich der F^2-Werte
2) Vergleich der d-Werte

zwischen der Aufnahme des synthetischen Diopsids und der des Mischkristalls Nr. 46.

Die berechneten F^2-Werte, besser die mit F'^2 bezeichneten Quotienten derselben zeigen bei den Doppellinien II und III Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven: Bei Doppellinie II nimmt der Reflex (442) theoretisch ab, wohingegen (602) und $(40\bar{2})$ erhalten bleiben. Das Ergebnis ist eine ungefähre Nivellierung der beiden Linien. Entsprechendes gilt für die Doppellinie III: Hier nimmt der Reflex $(13\bar{3})$ theoretisch zu, $(53\bar{1})$ und auch (260) nehmen etwas ab.

Bei der Doppellinie I führt dieses Vorgehen nicht zum Ziel; denn bei Diopsid liegt bei 1,638 kein Reflex. Der nächstliegende hat den d-Wert 1,657 und die Intensität ss. Eine Berechnung des F'^2-Wertes ergibt 0,93, also Abschwächung der ohnehin schwachen Linie. Eine Erklärung für das Auftreten dieses Reflexes kann eine Linienverschiebung sein, die ihre Ursache in der Änderung der Gitterkonstante c hat: Unter der Annahme, daß der Basisreflex (004) in Mischkristall Nr. 46 (Abb. 6) von $\theta_{Cu\,K\alpha}$ = 37,6 nach $\theta_{Cu\,K\alpha}$ = 37,1 verschoben worden ist, läßt sich für diesen Basisreflex eine neue Gitterkonstante c' von 5,309 errechnen. Die Berechnung der d-Werte mit Hilfe der neuen Gitterkonstanten c' ergibt nun für die Fläche (223) (vgl. Tab. 12) eine merkliche Verschiebung. Der neue theoretische Wert d' für (223) liegt bei 1,638, was mit dem gefundenen Reflex mit d = 1,641 gut übereinstimmt.

Die Anwendung der Gitterkonstante c' bringt auch bei den Doppellinien II und III eine bessere Übereinstimmung der d-Werte, wie aus den entsprechenden Tabellen ersichtlich ist.

6.4 Zusammenfassung des röntgenographischen Teils

Unter den schon eingangs dieses Kapitels erwähnten Voraussetzung läßt sich folgendes annehmen:
Bei den Al-freien Schmelzen vermag das Ti^{4+} den Platz des Si^{4+} einzunehmen, also in Vierer-Koordination aufzutreten. Die gebildeten Mischkristalle zeigen dabei, im Gegensatz zu den Angaben von BARTH (vgl. Kap. 5.11), optische Eigenschaften, die im wesentlichen denen des Diopsids entsprechen.

Bei Gegenwart von Al^{3+} hingegen geht das Ti^{4+} nicht in Vierer-Koordination. Dabei ist im verwendeten Mischkristall Nr. 46 eine Vergrößerung der Gitterkonstanten c anzunehmen. Die Optik wird, wie aus Kap. 5.12 zu ersehen ist, stark beeinflußt.

7. Vergleich der röntgenographischen Ergebnisse mit IR-Aufnahmen[2)]

Auf Grund der Arbeit von TARTE, der 1960 versuchte die Koordinationszahl des Titans in Ti-haltigen Granaten mit IR-Aufnahmen zu klären, wurden die Al-freien als auch die Al-haltigen Mischkristalle untersucht.

7.1 Aluminiumfreie Mischkristalle

Abbildung 10 zeigt einen Vergleich von synthetischem Diopsid mit Probe Nr. 17. Obwohl bei dieser Probe röntgenographische Unterschiede zum Diopsid festgestellt wurden (vgl. Kap. 6.2) sind die IR-Spektren praktisch gleich. Der Grund hierfür wird darin zu suchen sein, daß die eingebauten Ti-Mengen eventuell zu gering sind und daß das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektralapparates nicht ausreicht.

7.2 Aluminiumhaltige Mischkristalle

Die Aufnahmen in Abbildung 11 sind nach steigendem Ti-Gehalt der Mischkristalle geordnet. Als wesentlicher Unterschied gegenüber Diopsid läßt sich bei der Wellenzahl 755 cm^{-1} eine Bande erkennen, die mit steigendem Ti-Gehalt zunimmt.

Nach TARTE liegen nun die Ti-O-Schwingungen von Rutil und Anatas im Wellenzahlbereich 650-700 cm^{-1}; die der Metatitanate bei 500-600 cm^{-1}.
Ordnet man nun die bei 755 cm^{-1} liegende Bande einer Ti-O-Schwingung zu, so kann man nach der empirischen Regel (siehe TARTE), nach der für ein Zentralatom mit einer bestimmten Wertigkeit eine Abnahme der Koordinationszahl eine Bandenverschiebung zu höheren Wellenzahlen zur Folge hat, vierer-koordiniertes Ti annehmen.
Dieses Ergebnis läßt sich wie Kap. 6.3 zeigt röntgenographisch nicht bestätigen. Dem röntgenographischen Befund geben wir den Vorzug.

[2)]Herrn Prof. Dr. G. Hesse, Vorstand des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, danke ich für die Ermöglichung der IR-Aufnahmen.

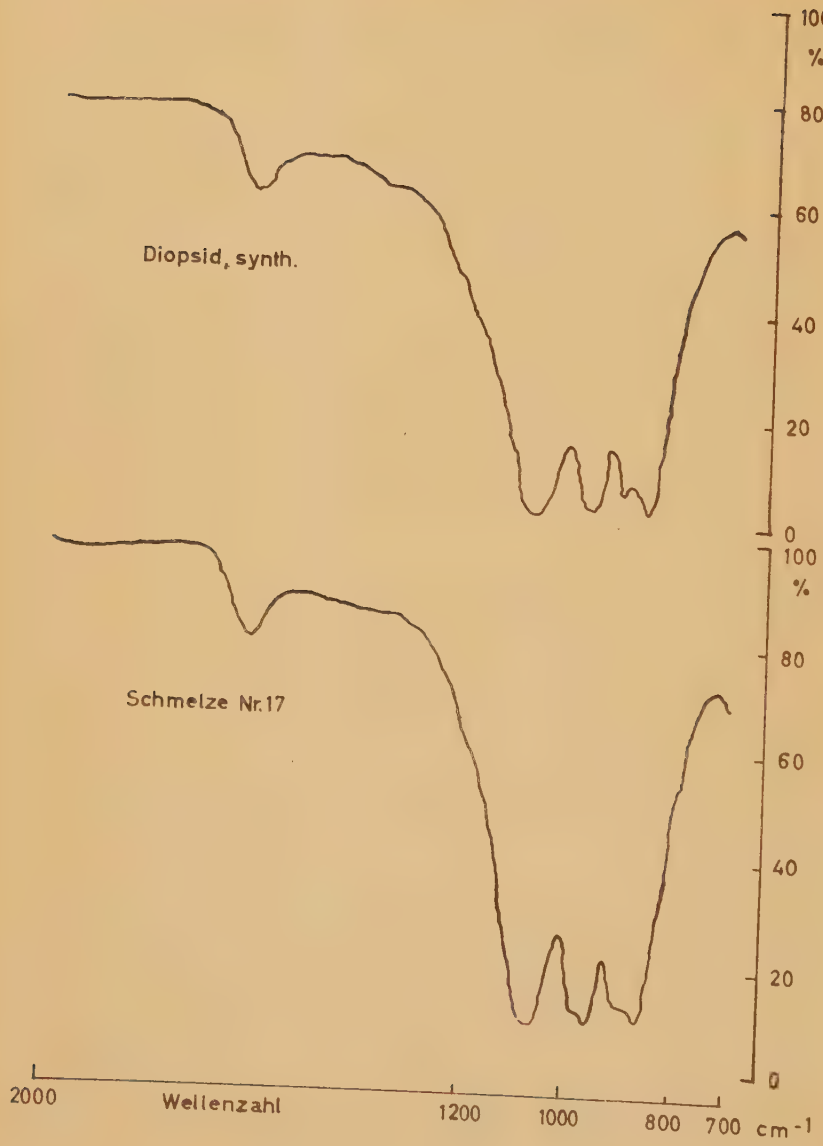
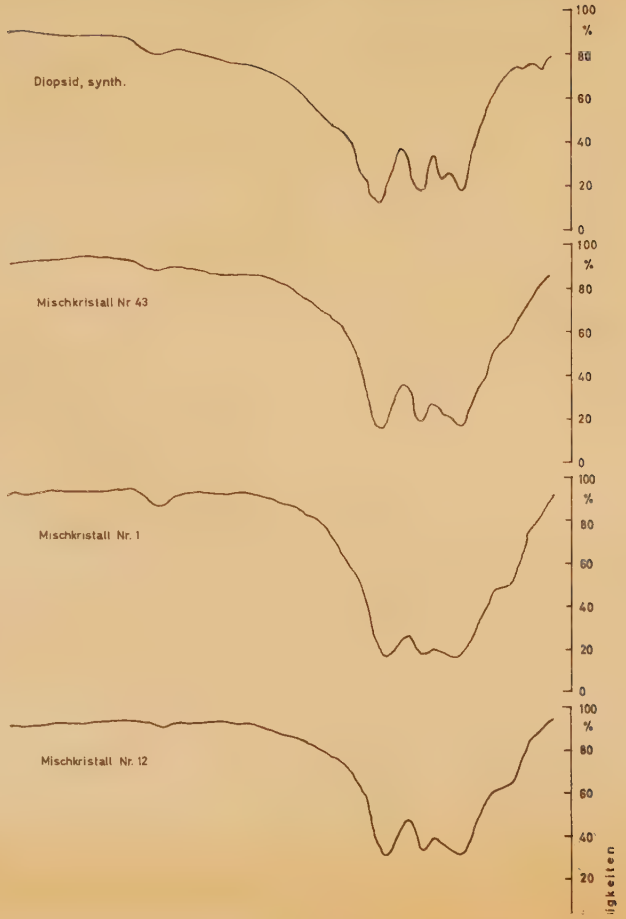
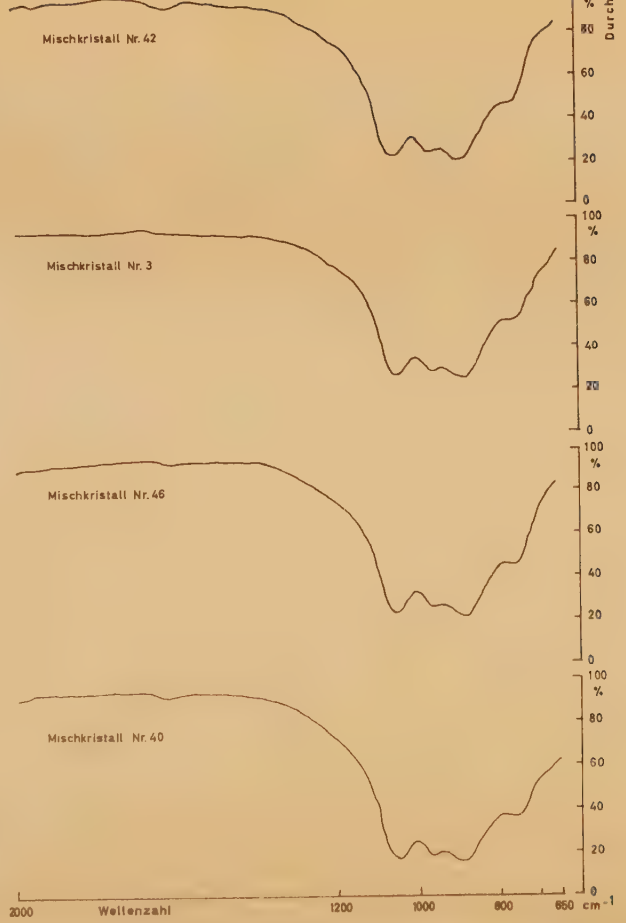


Abb. 10

IR-Spektren

IR-Spektren


Diopsid, synth.
Mischkristall Nr 43
Mischkristall Nr. 1
Mischkristall Nr. 12
100
%
80
60
40
20
0
igkeiten


Mischkristall Nr. 42
Mischkristall Nr. 3
Mischkristall Nr. 46
Mischkristall Nr. 40
100
%
80
60
40
20
0
2000
Wellenzahl
1200
1000
800
650
cm⁻¹

8. Anhang: Nähere Angaben zu den Analysenmethoden

8.1 Bestimmung der Oxidationsstufe des Titans

Die Bestimmung erfolgte nach einer abgewandelten, naßchemischen Mikromethode wie sie von WILSON (1960) für die Bestimmung der Oxidationsstufe des Fe in Silikaten angegeben wird:
Die Silikate werden bei Raumtemperatur mit einer V^{5+}-haltigen Flußsäure aufgeschlossen. Dabei wird eventuell vorhandenes Fe^{2+} (oder Ti^{3+}) zu Fe^{3+} (Ti^{4+}) oxidiert und das V^{5+} zu V^{4+} reduziert gemäß der Gleichungen:

$$V^{5+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons V^{4+} + Fe^{3+} \quad \text{bzw.}$$
$$V^{5+} + Ti^{3+} \rightleftharpoons V^{4+} + Ti^{4+}$$

Überschüssiges V^{5+} wird mit einer eingestellten Fe^{2+}-Salzlösung zurücktitriert. Als Indikator wird eine 0,01%ige wäßrige Lösung des Bariumsalzes der Diphenylaminsulfosäure verwendet. Der Titrationsendpunkt läßt sich gut durch einen Farbumschlag von purpurrot nach fahlgrün erkennen. Der Endpunkt wird nur scharf, wenn bei Gegenwart von freien F^--Ionen gearbeitet wird. Als Titrationsvorlage eignen sich am besten Polyäthylenbecher.
Die beschriebene Methode hat den Vorteil, daß nicht, wie bei den üblichen Verfahren in inertem Schutzgas gearbeitet werden muß.

8.2 Ermittlung der optischen Daten der Mischkristalle

Die optischen Daten wurden mit einem Zeiss Standard Polarisationsmikroskop bestimmt. Dabei wurden die jeweiligen n_α- und n_γ-Werte an orientierten Schnittlagen mit Hilfe der BECKEschen Lichtlinie ermittelt. Die n_β-Werte wurden aus dem Nomogramm nach MERTIE abgelesen. Die Messung der Achsenwinkel erfolgte auf dem U-Tisch nach dem konoskopischen Verfahren. Die Doppelbrechung wurde nach der Gleichung $\Delta n = n_\gamma - n_\alpha$ berechnet.

8.3 Röntgen-Pulveraufnahmen

Die Röntgen-Pulveraufnahmen wurden nach STRAUMANIS durchgeführt. Als Strahlung diente Cu_{K_α}-Strahlung mit Ni-Filter. Der Durchmesser der verwendeten Siemens-Kammer betrug 57,3 mm.

Die Aufnahmen wurden unter folgenden Bedingungen gemacht:

Spannung:	30 kV
Stromstärke:	20 mA
Belichtungszeit:	5 - 6 Stunden
Röhrchendurchmesser:	0,3 mm

8.4 Photometerkurven

Die relativen Durchlässigkeiten der ausgewerteten Pulveraufnahmen wurden durch schrittweise Ausmessung mit dem Zeiss Schnellphotometer Modell 2 erhalten. Meßpunkte alle 1/10 mm, gedehnt auf 2 mm.

8.5 IR-Spektralaufnahmen

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Leitz Doppelstrahlgerät mit Kochsalzprisma durchgeführt. Die Bereitung der Proben erfolgte nach der KBr-Tablettenpreßtechnik. Das zu untersuchende Material wurde in Bezug auf seine Korngröße wie zu einer Debye-Scherrer-Aufnahme vorbereitet. Eine Vermeidung von Korngrößen $> 5\ \mu$, wie in manchen Vorschriften angegeben, war für unsere Aufnahmen nicht nötig. Von der feingepulverten Substanz wurden dann 2,0 - 2,5 mg eingewogen, mit 1 g KBr innig vermischt und zur Tablette gepreßt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Th. Ernst danke ich sehr herzlich für die Überlassung dieser Arbeit, für seine großzügige Unterstützung, sowie für seine wertvollen Anregungen und Hinweise bei der Durchführung derselben.

Herrn Priv. Doz. Dr. W. Lindemann sage ich aufrichtigen Dank für seine bedeutende Unterstützung, vor allem beim röntgenographischen Teil dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

AHRENS, L.H.: The use of ionisation potentials. Part 2. Anion affinity and geochemistry. Geochim. et Cosmochim. Acta 3, 1-29 (1953).

BARTH, T.F.W.: Pyroxen von Hiva Ova, Marquesas-Inseln und die Formel titanhaltiger Augite. Neues Jahrb. Mineral. Geol., Abt. A, Beil.-Bd. 64, 217-224 (1931).

BEREZHNOI, A.S.: Ogneupory 15, 453 (1950). (Aus LEVIN, E.M., Mc MURDIE, H.F., HALL, F.P.: Phase diagrams for ceramists. Columbus (Ohio): The American Ceramic Society 1956.)

DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J.: Rock-forming minerals 2, chain Silicates. London: Longmans 1963.

DITTLER, E.: Zur Frage der Oxydationsstufe des Titans in Silikaten. Sitz.-Ber. Wien. Akad. Math.-Naturw. Kl. Abt. I 138, 371-411 (1929).

DIXON, B.E., KENNEDY, W.Q.: Optically uniaxial titanaugite from Aberdeenshire. Z. Kristallogr. A 86, 112-120 (1933).

EHRLICH, P.: Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan/Sauerstoff. Z. Elektroch. 45, 362-370 (1939).

GOLDSCHMIDT, V.M.: Geochemistry. Oxford: Clarendon Press 1954.

HENRIQUES, A.: The influence of cations on the optical properties of clinopyroxenes, part II. Arkiv Mineralogi Geologi 2, 381-389 (1958).

HESS, H.H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. Part I. Am. Mineralogist 34, 621-666 (1949).

HOLZNER, J.: Beiträge zur Chemie und Optik sanduhrförmiger Titanaugite. Z. Kristallogr. 87, 1-42 (1934).

HORI, F.: Effect of constituent cations on the optical properties of clinopyroxenes. Tokyo Univ., Coll. Gen. Educ., Sci. Papers 4, 71-83 (1954).

JAKOB, J.: Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. Z. Kristallogr. 72, 327-380 (1930).

JUNKER, E.: Zur Kenntnis des Verhaltens des Titandioxydes beim Erhitzen und seines Verhaltens zu Fe_2O_3, Na_2O und MgO. Z. anorg. Chem. 228, 97-111 (1936).

KÖNIG, G.: Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems. Beitr. Mineral. u. Petrogr. 7, 409-435 (1960).

KUNITZ, H.: Die Rolle des Titans in den Silikaten. Cbl. Min. A, 400-404 (1928).

KUNO, H.: Ion substitution in the diopside-ferropigeonite series of clinopyroxenes. Am. Mineralogist 40, 70-93 (1955).

KUSHIRO, J.: Si-Al relation in clinopyroxenes from igneous rocks. Am. J. Sci. 258, 548-554 (1960).

LE BAS, M.J.: The role of aluminium in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. Am. J. Sci. 260, 267-288 (1962).

LINDEMANN, W.: Habilitationsarbeit: Strukturuntersuchung der Kettensilikate unter besonderer Berücksichtigung der Mg-Pyroxene. 1960.

- Beitrag zur Klärung von Strukturen und Stabilitätsbeziehungen der für die Elektrokeramik wichtigen magnesiumhaltigen Kettensilikate (Mg-Pyroxene). Sprechsaal 94, 508-514 (1961).

MACHATSCHKI, F.: Über "Titanolivin". Ein Beitrag zur Frage der Rolle des Titans in Silikaten. Cbl. Min. A, 191-200, (1930).

MERTIE, J.B.: Nomograms of optic angle formulae. Am. Mineralogist 27, 538-551 (1942).

MUIR, I.D.: The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion, eastern Greenland. Mineral. Mag. 29, 690-714 (1951).

PAULING, L.: The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. London: Oxford University Press 1950

SAGEL, K.: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Frankfurt/Main: Springer-Verlag 1958.

SEGNIT, E.R.: Some data on synthetic aluminous and other pyroxenes. Mineral. Mag. 30, 218-226 (1953).

STSCHERBINA, W.: C.r. Acad. Sci. URSS 22, 503 (1939). (Aus GOLDSCHMIDT 1954).

TARTE, O.: Recherches sur le spectre infrarouge des silicates: II.-Determination du role structural du titane dans certains silicates. Silicates industriels 25, 171-175 (1960).

TSCHESNOKOW, B.W.: Spektralabsorption einiger Mineralien die durch Titanionen gefärbt sind. Doklady Akad., Nauk. SSSR 129, 647-649 (1959). (Aus: Zbl. Min. 1960 I, Ref. Nr. 350).

WILKINSON, I.F.G.: Clinopyroxenes of alkali olivine-basalt magma. Am. Mineralogist 41, 724-743 (1956).

WILSON, A.D.: The micro-determination of ferrous iron in silicate. Analyst 85, 823 ff. (1960).

WINCHELL, A.N.: Studies in the Pyroxene Group. Am. J. Sci. 6, 504-520 (1923)

- ,H.: Regressions of physical properties on the compositions of clinopyroxenes. II. Optical properties and specific gravity. Am. J. Sci. 259, 295-319 (1961).

ZEDLITZ, O.: Über titanreichen Kalkeisengranat. Cbl. Min. A, 225-239 (1933).

ZWETKOW, A.J.: Isomorphous substitutions in the group of calcic pyroxenes. Akad. Nauk. SSSR, Inst. geol. Nauk., Trudy, 138, Petrograf. Nr. 41, 1-108 (1951). (Aus WINCHELL 1961).

Lebenslauf

Am 18. Februar 1935 wurde ich als zweites Kind des Bundesbahnoberinspektors a.D. Hanns Porst und seiner Ehefrau Hanni geb. Maurer in Nürnberg geboren.

In der Zeit von 1941 - 1946 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg. 1946 trat ich am gleichen Ort in die Oberrealschule ein und erhielt im Jahre 1954 das Reifeprüfungszeugnis.

Im Wintersemester 1954/55 begann ich an der Universität Erlangen das Chemiestudium und legte im Wintersemester 1957/58 die Diplomchemikervorprüfung ab. Nach Erhalt des Diplomzeugnisses im Mai 1962 begann ich mit dem Studium der Mineralogie.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit von August 1962 bis August 1964 im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Fotodruck
– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 –